

1/5/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0012290092 - Drawing available

WPI ACC NO: 2002-231166/

XRAM Acc No: C2002-070299

XRPX Acc No: N2002-177910

Cross-coupling catalyst for producing biphenyl compounds from aromatic zinc

compounds and halogenated aromatic compounds, comprising palladium compounds, organic phosphine, and Gp. IA metal iodide

Patent Assignee: TOSOH CORP (TOYJ)

Inventor: EGUCHI H; HARA T

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Application

| Number | Kind | Date | Number | Kind | Date | Update |
|---------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| JP 2001293375 | A | 20011023 | JP 2000115797 | A | 20000411 | 200229 B |

Priority Applications (no., kind, date): JP 2000115797 A 20000411

Patent Details

| Number | Kind | Lan | Pg | Dwg | Filing Notes |
|---------------|------|-----|----|-----|--------------|
| JP 2001293375 | A | JA | 7 | 0 | |

Alerting Abstract JP A

NOVELTY - A new catalyst for cross-coupling comprises a palladium compound, an organic phosphine compound, and Gp. IA iodide.

USE - For producing a compound having bi-phenyl structure. The compound is used as an intermediate for medical or agricultural chemicals or electronics material including liquid crystal polymer material.

ADVANTAGE - Cyano-biphenyl compounds can be produced with higher yield, which are used for liquid crystal or medical or agricultural chemical intermediates.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: CROSS; COUPLE; CATALYST; PRODUCE; COMPOUND; AROMATIC; ZINC; HALOGENATED; COMPRISE; PALLADIUM; ORGANIC; PHOSPHINE; GROUP; METAL; IODIDE

Class Codes

International Classification (Main): B01J-031/26

(Additional/Secondary): C07B-061/00, C07C-253/30, C07C-255/50, C07C-255/54

File Segment: CPI; EPI

DWPI Class: B05; C03; E14; L03; U11

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A03A

Manual Codes (CPI/A-M): B05-A03B; B05-B01F; B05-C07; B06-H; B07-H; B10-A15; B10-H01; B10-H02A; B10-J02; C05-A03B; C05-B01F; C05-C07; C06-H; C07-H; C10-A15; C10-H01; C10-H02A; C10-J02; E05-G; E10-A15E; E10-H01C; E10-H01E; E10-H03A1; E10-J02B3; E31-B03C; E35-X; L03-D01D1; N01-A01; N01-B; N02-D; N02-F; N03-F; N07-D03

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-293375

(P2001-293375A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

B 0 1 J 31/26

B 0 1 J 31/26

Z 4 G 0 6 9

C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

4 H 0 0 6

C 0 7 C 253/30

C 0 7 C 253/30

4 H 0 3 9

255/50

255/50

255/54

255/54

審査請求 未請求 請求項の数 4 . O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2000-115797 (P2000-115797)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(22) 出願日

平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(72) 発明者 原 大治

山口県新南陽市土井二丁目4-207

(72) 発明者 江口 久雄

山口県新南陽市中囃町1番27

最終頁に続く

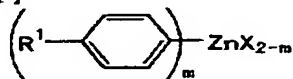
(54) 【発明の名称】 クロスカップリング反応用触媒及びビフェニル構造を有する化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シアノ基置換ビフェニル構造を有する化合物を効率よく、安価に製造する方法を提供する。

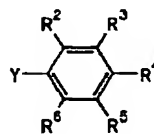
【解決手段】 パラジウム化合物、有機ホスフィン化合物及び沃化ⅠA族金属化合物から成るクロスカップリング反応用触媒と三級アミン化合物の存在下、下記一般式 (1)

【化1】



(式中、R¹は炭素数1~40の炭化水素基、アルコキシ基又は複素環基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素原子を表す。mは0≤m≤2なる数である。) で示される芳香族亜鉛化合物と下記一般式 (2)

【化2】



(2)

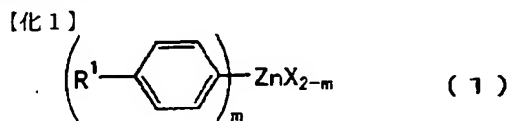
(式中、Yは塩素、臭素又は沃素原子を表す。R², R³, R⁴, R⁵, R⁶は、水素原子、フッ素原子又はシアノ基を表し、これらは同一であっても、異なっても良い。) で示されるハロゲン化芳香族化合物とをクロスカップリング反応させる。

【特許請求の範囲】

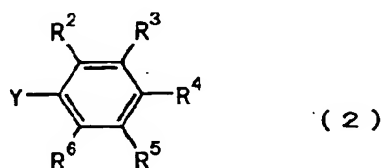
【請求項 1】パラジウム化合物、有機ホスフィン化合物及び沃化 I A 族金属化合物から成るクロスカップリング反応用触媒。

【請求項 2】酢酸パラジウム、トリフェニルホスフィン、並びに沃化リチウム、沃化ナトリウム及び沃化カリウムから成る群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の沃化 I A 族金属化合物から成る請求項 1 に記載のクロスカップリング反応用触媒。

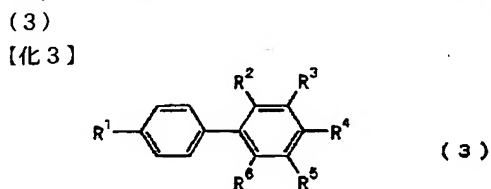
【請求項 3】請求項 1 又は請求項 2 に記載のクロスカップリング反応用触媒と三級アミン化合物の存在下、下記一般式 (1)



(式中、R¹は炭素数 1～40 の炭化水素基、アルコキシ基又は複素環基を表し、X は塩素、臭素又は沃素原子を表す。m は 0 ≤ m ≤ 2 なる数である。) で示される芳香族亜鉛化合物と下記一般式 (2)

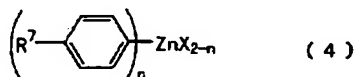


(式中、Y は塩素、臭素又は沃素原子を表す。R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ は水素原子、フッ素原子又はシアノ基を表し、これらは同一であっても、異なっても良い。) で示されるハロゲン化芳香族化合物とをクロスカップリング反応させることを特徴とする下記一般式 (3)



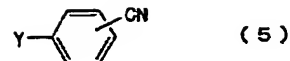
で示されるビフェニル構造を有する化合物の製造方法。

【請求項 4】下記一般式 (4) の芳香族亜鉛化合物

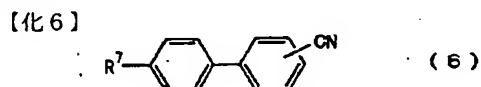


(式中、R⁷は炭素数 1～10 のアルキル基又はアルコキシ基を表し、X は塩素、臭素又は沃素原子を表す。n は 0 ≤ n ≤ 2 なる数である。) と下記一般式 (5)

【化 5】



(式中、Y は塩素、臭素又は沃素原子を表す。) で示される 2 又は 4-ハロゲン化ベンゾニトリル化合物とをクロスカップリング反応させることを特徴とする下記一般式 (6)



で示されるビフェニル構造を有する化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族亜鉛化合物とハロゲン化芳香族化合物をクロスカップリングし、医薬中間体、液晶等の電子材料、側鎖型液晶ポリマー等の機能性高分子用モノマーの製造に有効なビフェニル構造を有する化合物を製造する方法及びそれに有効なクロスカップリング反応用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族有機金属化合物とハロゲン化芳香族化合物とを遷移金属触媒下にクロスカップリング反応させ、ビフェニル構造を有する化合物を製造する方法については、数多くの提案がある。

【0003】例えば、(1) 特許 2827050 号公報に記載の方法では、Pd 触媒存在下、4-tert-ブトキシフェニルマグネシウムクロリドと 4-フルオロプロモベンゼンとをクロスカップリング反応させ、4-フルオロ-4'-tert-ブトキシベンゼンを得ている。

【0004】また、(2) ドイツ国特許第 1960713 5 号明細書 (1990) に記載の方法では、酢酸パラジウム/トリフェニルホスフィン系触媒下、p-メトキシマグネシウムブロミドと p-プロモベンゾニトリルをクロスカップリング反応させ、4-メトキシ-4'-シアノビフェニルを得ている。

【0005】しかしながら、この方法では、有機マグネシウム化合物がシアノ基を求核攻撃するため、4-プロモ-4'-メトキシベンゾフェニウムの副生が避けられない。

【0006】この有機マグネシウム化合物のシアノ基、カルボニル基等への求核攻撃による副生成物の生成を防ぐ為に、有機亜鉛化合物又は有機ホウ素化合物又は有機珪素化合物と有機ハライド化合物とのクロスカップリング反応に関する研究及び応用技術が提案されている。

【0007】例えば、(3) Pd 又は Ni 触媒下に、アリール亜鉛化合物とアリールハライドとのクロスカップリング反応させる方法が、J. Org. Chem., 42, 1821 (1977)、特開平 08-231454 号公報等において提案されており、置換シアノビフェニル等の化合物を得ている。

【0008】更に有機亜鉛化合物以外の有機金属化合物では、(4) Synth. Commun., 11, 513 (1981) には、Pd触媒によるアリールホウ酸化合物とアリールハライドとのクロスカップリング反応が提案されている。また、(5) J. Org. Chem., 61, 7232 (1996) には、アリールケイ素化合物とアリールハライドとをクロスカップリング反応させる方法が開示されている。

【0009】しかしながら、これらの方法は、目的物の収率が十分でなかったり、触媒活性種形成のための配位子や原料のホウ素化合物やケイ素化合物のコストが高い等の経済性面での問題点を有していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来技術の問題を解決すること、すなわち、シアノ基置換ビフェニル構造を有する化合物を効率よく、安価に製造する方法を提供することにある。

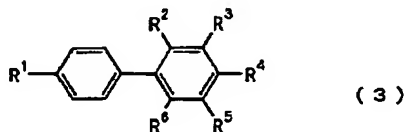
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、パラジウム化合物、有機ホスフィン化合物及び沃化ⅠA族金属化合物から成るクロスカップリング反応用触媒と三級アミン化合物の存在下、芳香族亜鉛化合物とハロゲン化芳香族化合物とのクロスカップリング反応により、高収率でシアノ基置換ビフェニル構造を有する化合物が製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】すなわち、本発明は、パラジウム化合物、有機ホスフィン化合物及び沃化ⅠA族金属化合物から成るクロスカップリング反応用触媒、及びそれを用いた下記一般式(3)

【0013】

【化7】



【0014】で示されるビフェニル構造を有する化合物の製造方法、殊に下記一般式(6)

【0015】

【化8】



【0016】で示されるビフェニル構造を有する化合物の製造方法である。

【0017】本発明の製造方法により得られる上記のビフェニル構造を有する化合物は、液晶等の電子材料、側鎖型液晶ポリマー等の機能性高分子用モノマー原料及び医薬中間体として極めて有用である。

【0018】以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0019】本発明のクロスカップリング反応用触媒は、パラジウム化合物、有機ホスフィン化合物及び沃化ⅠA族金属化合物から成る。

【0020】パラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、塩化パラジウム(Ⅱ)、硝酸パラジウム(Ⅱ)、硫酸パラジウム(Ⅱ)、酢酸パラジウム(Ⅱ)、パラジウム(Ⅱ)アセチルアセトナート等の二価パラジウム塩を好適に用いることができる。

【0021】有機ホスフィン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、ビス(ジエチルホスフィノ)プロパン、ビス(ジエチルホスフィノ)ブタン、ビス(ジ-iso-プロピルホスフィノ)エタン、ビス(ジ-iso-プロピルホスフィノ)プロパン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ブタン等を挙げることができる。

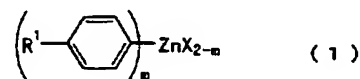
【0022】沃化ⅠA族金属化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、沃化リチウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化ルビジウム、沃化セシウムを挙げることができる。

【0023】本発明においては、なかんずく、酢酸パラジウム、トリフェニルホスフィン、並びに沃化リチウム、沃化ナトリウム及び沃化カリウムから成る群より選ばれる1種又は2種以上の沃化ⅠA族金属化合物から成る触媒系が経済的に最も好ましい。

【0024】本発明の方法において、下記一般式(1)

【0025】

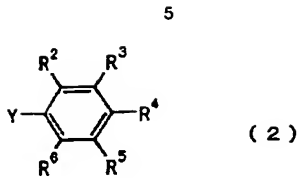
【化9】



【0026】(式中、R¹は、炭素数1~40の炭化水素基及びアルコキシ基を表し、Xは塩素、臭素、沃素原子を表す。mは0≤m≤2なる数である。)で示される芳香族亜鉛化合物と下記一般式(2)

【0027】

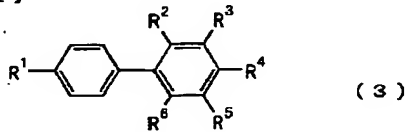
【化10】



【0028】(式中、Yは塩素、臭素又は沃素原子を表す。R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は水素原子、フッ素原子又はシアノ基を表し、これらは同一であっても、異なっても良い)で示されるハロゲン化芳香族化合物とを、本発明の上記クロスカップリング反应用触媒と三級アミン化合物の存在下、クロスカップリング反応させ、下記一般式(3)

【0029】

【化11】

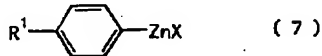


【0030】(式中、R¹は、炭素数1~40の炭化水素基及びアルコキシ基を表し、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、水素原子、フッ素原子又はシアノ基を表す。)で示されるビフェニル構造を有する化合物を得る。

【0031】本発明の方法において使用される上記一般式(1)で示される芳香族亜鉛化合物としては、例えば、下記一般式(7)、

【0032】

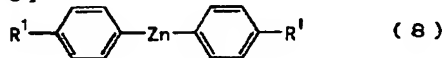
【化12】



【0033】の芳香族亜鉛化合物及び下記一般式(8)、

【0034】

【化13】



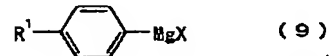
【0035】の二置換芳香族亜鉛化合物を挙げることができる。これらの混合物及び錯化組成物も本発明の範囲に入る。なお、上記一般式(7)及び一般式(8)において、Xは塩素、臭素、沃素原子を表し、R¹は、炭素数1~40の炭化水素基、アルコキシ基、複素環を表し、それらの具体例としては、メチル、エチル、n-ブチル、i-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、4-メチルシクロヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、n-デシル、ビスシクロヘキシル、4-イソプロピルビスシクロヘキシル、4-n-ヘキシルビスシクロヘキシル等のアルキルビスシクロヘキシル基、フェニル、p-トリル、p-

n-ヘキシルフェニル、p-n-ペンチルフェニル、p-シクロヘキシルフェニル、p-メチルシクロヘキシルフェニル、p-エチルシクロヘキシルフェニル等の置換芳香族基、ピリジル、ピラジリル、ピリダジニル、ピリミジニル等の窒素複素環及びそのアルキル置換窒素複素環、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル等の酸素複素環及びそのアルキル置換酸素複素環、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、プロベニルオキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、2-ブチルオキシ、n-ペンチルオキシ、tert-アミルオキシ、n-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、n-ヘプチルオキシ、4-メチルシクロヘキシルオキシ、n-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、4-エチルシクロヘキシルオキシ、フェニルオキシ等のアルコキシ基等を挙げることができる。

【0036】本発明の方法において、上記一般式(7)又は一般式(8)で示される芳香族亜鉛化合物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(9)

【0037】

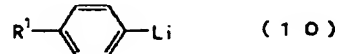
【化14】



【0038】(式中、R¹及びXは、上記一般式(7)又は一般式(8)の定義に同じ。)で示されるマグネシウム化合物、又は、下記一般式(10)

【0039】

【化15】



【0040】(式中、R¹は、上記一般式(7)又は一般式(8)の定義に同じ。)で示されるリチウム化合物を、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛と反応させて調製することができる。

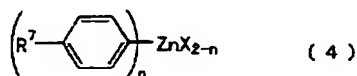
【0041】本発明の方法において使用される上記一般式(2)で示されるハロゲン化芳香族化合物としては、3,4-ジフルオロクロロベンゼン、3,4-ジフルオロプロモベンゼン、3,4-ジフルオロヨードベンゼン、3,4,5-トリフルオロクロロベンゼン、3,4,5-トリフルオロプロモベンゼン、3,4,5-トリフルオロヨードベンゼン等のフルオロベンゼン類、2-クロロベンゾニトリル、2-プロモベンゾニトリル、2-ヨードベンゾニトリル、4-クロロベンゾニトリル、4-プロモベンゾニトリル、4-ヨードベンゾニトリル等のベンゾニトリル類、3-フルオロ-4-シアノクロロベンゼン、3-フルオロ-4-シアノプロモベンゼン、3-フルオロ-4-シアノヨードベンゼン、3-シアノ-4-フルオロクロロベンゼン、3-シアノ-4-

ーフルオロプロモベンゼン、3-シアノ-4-フルオロヨードベンゼン等のフルオロベンゾニトリル類を挙げることができる。

【0042】殊に、本発明の製造方法によれば、上記一般式(1)で示される芳香族亜鉛化合物が下記一般式(4)

【0043】

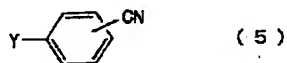
【化16】



【0044】(式中、R⁷は炭素数1~10のアルキル基又はアルコキシ基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素原子を表す。nは0 ≤ n ≤ 2なる数である。)で示される化合物であり、上記一般式(2)で示されるハロゲン化芳香族化合物が下記一般式(5)

【0045】

【化17】



【0046】(式中、Yは、塩素、臭素又は沃素原子を表す。)で示される2又は4-ハロゲン化ベンゾニトリル化合物である場合、極めて効率的に、対応する下記一般式(6)

【0047】

【化18】



【0048】で示されるビフェニル構造を有する化合物を製造することができる。

【0049】本発明の方法において、クロスカップリング反応の際に用いられる三級アミン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリ-n-オクチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサジアミン等の三級アミン類を用いることができる。

【0050】上記一般式(1)で示される芳香族亜鉛化合物と上記一般式(2)で示されるハロゲン化芳香族化合物とをクロスカップリング反応させる際の反応条件は、特に限定されるものではないが、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下又は大気下条件で、有機反応及び錯体合成で一般的な溶媒、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、n-デカン、ベンゼン、トルエン、アセトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、n-ブチルメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、トリエチルアミン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の溶媒中で、

-85~200℃、好ましくは、-50~150℃の温度範囲で行うことができる。また、これら溶媒を混合した系を用いることもできる。

【0051】クロスカップリング反応の際に使用する触媒量は、特に限定されるものではないが、上記一般式(1)で示される芳香族亜鉛化合物1.0molに対し、パラジウム化合物が0.0001~1.0molとなるような範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは、0.001~0.1molの範囲である。また、有機ホスフィン化合物の添加量は、パラジウム化合物1.0molに対し、0.1~20molとなるような範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは、1.0~5.0molの範囲である。更に沃化IA族金属化合物の添加量は、パラジウム化合物1.0molに対し、0.1~100molとなるような範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは、1.0~50molの範囲である。

【0052】クロスカップリング反応の際に使用するアミン化合物の量は、特に限定されるものではないが、上記一般式(1)で示される芳香族亜鉛化合物1.0molに対し、アミン化合物が0.01~10molとなるような範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは、0.1~1.0molの範囲である。

【0053】本発明の方法において、上記一般式(1)で示される芳香族亜鉛化合物、上記一般式(2)で示されるハロゲン化芳香族化合物及び触媒系の反応系への投入の条件は特に限定されないが、例えば、芳香族亜鉛化合物に触媒系を投入し、その後、ハロゲン化芳香族化合物を滴下する方法、芳香族亜鉛化合物に予め触媒系とハロゲン化芳香族化合物を溶媒で希釈混合したものを滴下する方法、溶媒で芳香族亜鉛化合物とハロゲン化芳香族化合物を混合希釈したものに触媒系を投入し、クロスカップリング反応を開始させる方法等の如何なる投入混合形態をも使用できる。

【0054】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0055】実施例1

(有機マグネシウム化合物の合成) 窒素雰囲気下、還流冷却器、滴下漏斗、攪拌装置を備えた500mlのフラスコに、マグネシウムの21.4g(0.880mol)とテトラヒドロフラン69.2g(0.960mol)を仕込み、攪拌開始後、これに滴下漏斗より、4-ターシャリーブトキシクロロベンゼン149.2g(0.800mol)とエチルブロマイド4.36g(0.0400mol)をテトラヒドロフラン138.5g(1.92mol)で希釈した溶液を、テトラヒドロフラン還流条件下に、2時間かけて滴下し、引き続き、同還流条件下で4時間攪拌し、4-ターシャリーブトキシフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロ

ラン溶液を得た。

【0056】(有機亜鉛化合物の合成)窒素気流下200mlのシュレンク管に、上記で調製した4-ターシャリーブトキシフェニルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液45.0mmolを取り、マグネチックスターラにより攪拌しつつ、これにN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン1.57g(13.5mmol)を加えた後、滴下漏斗より、塩化亜鉛3.69g(27.0mmol)をテトラヒドロフラン30mlに溶解させた溶液を0℃にて30分間で滴下し、更に室温で1時間攪拌した。

【0057】(クロスカップリング反応)窒素気流下、調製した4-ターシャリーブトキシフェニル塩化亜鉛をオイルバスで55℃とし、これに酢酸パラジウム0.101g(0.450mmol)とトリフェニルホスフィン0.2661g(0.900mmol)と沃化リチウ

ム0.3614g(2.70mmol)を予め混合したものを添加し、滴下漏斗より、4-ブロモベンゾニトリル8.19g(45.0mmol)をテトラヒドロフラン30mlに溶解させた溶液を温度にて30分間で滴下した。滴下終了後、更に同温度で1時間攪拌した。反応終了の後、塩化アンモニウム水溶液を投入し、反応を停止させ、酢酸エチルで目的物である4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルを抽出した。硫酸ナトリウムによる乾燥の後、生成した4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルをガスクロマトグラフ内部標準法により定量したところ、10.87g(43.3mmol)であり、これは、収率96.2%に相当した。結果を表1にあわせて示す。

【0058】

【表1】

| | 基質 | | 触媒成分 | | | 生成ビフェニル体 | ビフェニル収率(%) |
|------|---|-------------|----------------------|------------------|------------------|------------------------|------------|
| | 芳香族亜鉛化合物 | ハロゲン化芳香族化合物 | Pd化合物 | 有機ホスフィン | 沃化I A族金属塩 | | |
| 実施例1 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | LiI | ^t BuOPhPhCN | 96.2 |
| 実施例2 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | KI | ^t BuOPhPhCN | 99.0 |
| 実施例3 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | NaI | ^t BuOPhPhCN | 97.0 |
| 比較例1 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | - | - | ^t BuOPhPhCN | 30.2 |
| 比較例2 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | - | ^t BuOPhPhCN | 61.4 |
| 比較例3 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | MgI ₂ | ^t BuOPhPhCN | 69.6 |
| 比較例4 | (4- ^t BuOPh) ₂ Zn | 4-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | CuI | ^t BuOPhPhCN | 87.2 |
| 実施例4 | (4-MePh) ₂ Zn | 2-BrPhCN | Pd(OAc) ₂ | PPh ₃ | LiI | MePhPhCN | 98.0 |

【0059】実施例2

実施例1のクロスカップリング反応において、沃化リチウム0.3614g(2.70mmol)に変えて沃化カリウム0.4482g(2.70mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率99.0%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0060】実施例3

実施例1のクロスカップリング反応において、沃化リチウム0.3614g(2.70mmol)に変えて沃化ナトリウム0.4047g(2.70mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率97.0%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0061】比較例1

実施例1のクロスカップリング反応において、トリフェニルホスフィン及び沃化リチウムを加えなかったこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率30.2%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0062】比較例2

実施例1のクロスカップリング反応において、沃化リチウムを加えなかったこと以外は、実施例1と同様に4-

ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率61.4%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0063】比較例3

実施例1のクロスカップリング反応において、沃化リチウム0.3614g(2.70mmol)に変えて沃化マグネシウム0.7509g(2.70mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率69.6%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0064】比較例4

実施例1のクロスカップリング反応において、沃化リチウム0.3614g(2.70mmol)に変えて沃化銅0.5142g(2.70mmol)としたこと以外は、実施例1と同様に4-ターシャリーブトキシ-4'-シアノビフェニルの合成を行った。結果は、収率87.2%であった。結果を表1にあわせて示す。

【0065】実施例4

実施例1の反応において、有機マグネシウム化合物の合成の際、4-ターシャリーブトキシクロロベンゼン149.2g(0.800mol)に変えて、p-プロモトルエン136.8g(0.800mol)としたこと、

クロスカップリング反応の際、4-ブロモベンズニトリル8.19g(45.0mmol)に変えて、2-ブロモベンズニトリル8.19g(45.0mmol)としたこと以外は、実施例1と同様にビフェニル構造を有する化合物の合成を行った。結果は、4-メチル-2'-シアノビフェニルを98.0%の収率で得た。結果を表1にあわせて示す。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、以下の顕著な効果が奏される。

【0067】すなわち、本発明の第一の効果としては、

液晶中間体、側鎖型液晶ポリマー用モノマー原料、医薬中間体として有用なビフェニル構造を有する化合物を高効率に製造できることにある。殊に、アルキル又はアルコキシ置換フェニル亜鉛化合物と2又は4-ハロゲン化ベンズニトリルとのクロスカップリング反応を定量的に完結させることができ、シアノビフェニル誘導体を極めて高効率に製造可能なことである。

【0068】第二の効果としては、極めて効率的で、極めて経済的なクロスカップリング反应用Pd触媒系を提供できることにある。

10

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BB08A
BB08B BB13A BB13B BC01A
BC02B BC03B BC04B BC72A
BC72B BD14A BD14B BE26A
BE26B CB25 DA02
4H006 AA02 AC23 BA02 BA03 BA06
BA07 BA25 BA32 BA37 BA48
BA51 BB14 BB15 BB16 BB22
BB25 BB26 BC34
4H039 CA41 CA61 CA70 CD20